

⑫ 特許公報 (B2)

平1-44212

⑬ Int. Cl.

C 08 L 61/06
H 01 B 1/12

識別記号

L M S

府内整理番号

8215-4J
7364-5G

⑭ 公告 平成1年(1989)9月26日

発明の数 2 (全23頁)

⑮ 発明の名称 電気伝導性有機高分子系材料およびその製造方法

⑯ 特願 昭57-111645

⑯ 公開 昭59-3806

⑯ 出願 昭57(1982)6月30日

⑯ 昭59(1984)1月10日

⑰ 発明者 矢田 静邦 兵庫県加古郡播磨町宮西54番地

⑱ 出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

⑲ 代理人 弁理士 小田島 平吉 外2名

審査官 佐藤 邦彦

⑳ 参考文献 特開 昭58-136649 (JP, A) 特開 昭58-61144 (JP, A)

特開 昭56-70445 (JP, A)

1

2

㉑ 特許請求の範囲

1 (A) 炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、該芳香族系縮合ポリマーは(a)フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドの縮合物、(b)フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物、フェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物およびアルデヒドの縮合物及び(c)フラン樹脂から選ばれ、そして該熱処理物は下記(1), (2)および(3)の性質:

(1) 水素原子/炭素原子の原子比が0.60~0.15であり、

(2) ベンゼン環の共役系を構成する2個の炭素間の結合を主な結合として有し、そして

(3) 赤外吸収スペクトルから求められる下記式15で表わされる吸光度比(D),

$$D = D_{2900-2940} / D_{1560-1640}$$

式中、 $D_{2900-2940}$ は赤外吸収スペクトルにおける2900~2940カイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度、 $D_{1560-1640}$ は赤外吸収スペクトルにおける1560~1640カイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度である、

が0.5以下である、

を有するポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体と、

(B) 電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドー

ピング剤

とから成り、

(C) 電気伝導性が未ドープの該基体よりも大である

5 ことを特徴とする電気伝導性有機高分子系材料。

2 芳香族系縮合ポリマーが、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である特許請求の範囲第1項記載の有機高分子系材料。

10 3 該芳香族系縮合ポリマーが、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物である特許請求の範囲第1項記載の有機高分子系材料。

4 不溶不融性基体(A)が、炭素、水素及び酸素から成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子/炭素原子の原子比が0.50~0.25で表わされるポリアセン系骨格構造を含有するものである特許請求の範囲第1項記載の有機高分子系材料。

5 不溶不融性基体(A)が、酸素原子(O)/炭素原子(C)の原子比が0.06以下で表わされるポリアセン系骨格構造を含有するものである特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

6 不溶不融性基体(A)が、酸素原子(O)/炭素原子(C)の原子比が0.03以下で表わされるポリアセン系骨格構造を含有するものである特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

子系材料。

7 不溶不融性基体(A)が、X線回折 (CuK α 線)におけるメイン・ピークの位置が20°で表わして20.5~23.5°の範囲に生ずるものである特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

8 不溶不融性基体(A)が、X線回折 (CuK α 線)において20°で表わして41~46°の範囲にピークの存在を示すものである特許請求の範囲第1項乃至第7項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

9 不溶不融性基体(A)が、赤外吸収スペクトルから求められる上記定義による吸光度比(D)が0.3以下のものである特許請求の範囲第1項乃至第8項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

10 電子供与性ドーピング剤が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムを含む第IA族金属である特許請求の範囲第1項乃至第9項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

11 電子受容性ドーピング剤が、フッ素、塩素、シユウ素、ヨウ素等のハロゲンである特許請求の範囲第1項乃至第9項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

12 電子受容性ドーピング剤が、AsF₆、PF₆、BF₃、BCl₃、BBr₃等のハロゲン化物である特許請求の範囲第1項乃至第9項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

13 電子受容性ドーピング剤が、SO₄²⁻あるいはN₂O₅等の非金属元素の酸化物あるいはH₂SO₄、HNO₃あるいはHClO₄等の無機酸に由来する陰イオンである特許請求の範囲第1項乃至第9項のいずれかに記載の有機高分子系材料。

14 (a) フエノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドの縮合物、(b) フエノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物、フエノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物およびアルデヒドの縮合物及び(c) フラン樹脂から選ばれる炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーを、非酸化雰囲気中で400~800°Cの温度まで加熱し熱処理して、下記(1)、(2)および(3)の性質：

(1) 水素原子/炭素原子の原子比が0.60~0.15であり、
(2) ベンゼン環の共役系を構成する2個の炭素間の結合を主な結合として有し、そして

(3) 赤外吸収スペクトルから求められる下記式で表わされる吸光度比(D)、

$$D = D_{2900 \sim 2940} / D_{1560 \sim 1640}$$

式中、D_{2900~2940}は赤外吸収スペクトルにおける2900~2940カイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度、D_{1560~1640}は赤外吸収スペクトルにおける1560~1640カイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度である。

10 が0.5以下である、

を有するポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体を形成し、そして

次いでこれに電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドーピング剤或いはそれらの混合物をドーピングすることにより該基体の電気伝導度よりも電気伝導度を大ならしめる、

ことを特徴とする電気伝導性有機高分子系材料の製造方法。

15 15 該芳香族系縮合ポリマーが、フエノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドとの縮合物である特許請求の範囲第14項記載の方法。

16 16 該芳香族系縮合ポリマーが、フエノールとホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られるレゾール型、ノボラツク型或はそれらの混合物の成形体である特許請求の範囲第14項記載の方法。

17 17 該芳香族系縮合ポリマーが、フエノール系繊維とフエノール-ホルムアルデヒド縮合物との複合体から成る成形体である特許請求の範囲第14項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は電気伝導性有機高分子系材料およびその製造法に関する。更に詳しくは電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドーピング剤、あるいはそれらの両者を芳香族系ポリマーの熱処理物であつてポリアセン系骨格を有する不溶不融性基体にドーピングした耐酸化性及び機械的強度に優れたエレクトロニクス材料として有用な電気半導性あるいは電気伝導性有機高分子系材料およびその製造法に関する。

高分子材料は、成型性、軽量性および量産性等に優れている。そのため、高分子材料のこれらの特性を生かして電気的に半導性あるいは伝導性を

有する有機高分子系材料の製造がエレクトロニクス産業を始めとして多くの産業分野において希求されている。特に、電気伝導度が半導体あるいは伝導体領域にあるというだけではなく、シリコン、ゲルマニウム等の無機半導体のようにn型あるいはp型半導体としての性質を有し、それらのp-n接合等を利用してダイオード、トランジスターあるいは太陽電池等への応用が可能な有機高分子系半導体あるいは伝導体が望まれている。

初期の有機高分子系半導体あるいは伝導体はフィルム状あるいは板状体等に成形することが困難であり、又n型あるいはp型の不純物半導体としての性質を有していないかつた為、用途的にも限定されていた。近年比較的成形性に優れており、成形物とすることが可能であり、しかも電子供与性ドーピング剤あるいは電子受容性ドーピング剤等をドーピングすることによって大巾に電気伝導性を増加させることができが可能なn型あるいはp型半導体としての性質を有する有機高分子系材料が得られている。そのような有機高分子系材料としてポリアセチレンとポリフェニレンが知られている。

例えば「合成金属」化学増刊87、1980年発行、15~28頁)には、アセチレンを重合して直接フィルム状のポリアセチレン(電気伝導度は 10^{-9} ~ $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)を得、これに電子供与性ドーピング剤あるいは電子受容性ドーピング剤をドーピングすることによって大巾に電気伝導度を増加させたp型あるいはn型の半導体を得ることのできることが記載されている。しかしながら、ポリアセチレンは酸素によって酸化され易い欠点がある。例えばポリアセチレンを空気中に放置すると徐々に酸素を吸収して重量の増加を示し、それとともに黒色から褐色を経て淡黄色に変色する。このような酸化反応の速さはポリアセチレンの結晶性に左右されるが、例えば $\text{Ti}(\text{O}-\text{n}-\text{C}_2\text{H}_5)_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒で調製した比較的結晶性の良好な粉末状ポリアセチレンでさえ例えば空気中、室温で2000時間放置すると $(\text{CHO}_{0.18})_x$ の組成に変化しそして電気伝導度も大巾に低下する。ポリアセチレンは優れた電気伝導度を有しているが、このように酸化安定性に問題があるため、極めて実用性に乏しい。また、特開昭55-129443号公報には例えばベンゼンを酸化カチオン重合して得られたポリフェニレン(電気伝導度は $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ で

あり絶縁体である)を加圧成形することによつてポリフェニレン成形体を得、これに電子供与性ドーピング剤あるいは電子受容性ドーピング剤をドーピングすることによつて大巾に電気伝導度を増加させたn型あるいはp型の半導体を製造できることが記載されている。ポリフェニレンはポリアセチレンと異なり、比較的酸化安定性に優れているという長所を有している。しかしながら、ポリフェニレンはフェニレン骨格が単結合で線状に結合しているため炭素原子間の共役系が小さく、そのためドーピング剤をドーピングすることによつて達成される電気伝導度に限界があると考えられ、またドーピング剤による不純物制御にも限界があると思われる。事実ポリフェニレンは例えばハロゲン(電子受容性ドーピング剤)をドープしても同量のハロゲンをドープしたポリアセチレンよりも電気伝導度の増加割合が小さく、ポリアセチレンに比較して見劣りがする。ポリフェニレンにドープ可能な最大量のハロゲンのドーピングを行つても、電気伝導度が $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上のものは得られない(同公開公報の実施例5参照)。

本発明の目的は、半導体ないし伝導体の電気伝導性を有し且つ優れた物理的性質を有するばかりでなく、酸化安定性にも優れた電気伝導性有機高分子系材料を提供することにある。

本発明の他の目的は、炭素原子間の共役系が発達したポリアセチレン系骨格構造を有する不溶不融性材料を基体とし、電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドーピング剤を含有する電気伝導性有機高分子系材料を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、p型あるいはn型の不純物半導体(extrinsic semiconductor)の性質を有する電気伝導性有機高分子系材料を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、優れた物理的性質を有する繊維、フィルム、板あるいはそれらの複合体の形状の電気伝導性有機高分子系材料を提供することにある。

本発明の更に他の目的は本発明の電気伝導性有機高分子系材料を製造する方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

本発明者等の研究によれば、上記の如き目的及

び利点は、

(A) 炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、下記(1), (2)および(3)の性質：

(1) 水素原子／炭素原子の原子比が0.60～0.15であり、

(2) ベンゼン環の共役系を構成する2個の炭素間の結合を主な結合として有し、そして

(3) 赤外吸収スペクトルから求められる下記式で表わされる吸光度比(D)、

$$D = D_{2900-2940} / D_{1560-1640}$$

式中、 $D_{2900-2940}$ は赤外吸収スペクトルにおける2900～2940カイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度、 $D_{1560-1640}$ は赤外吸収スペクトルにおける1560～1640のカイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度である、

が0.5以下である、

を有するポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体と、

(B) 電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドーピング剤

とから成り、

(C) 電気伝導性が未ドープの該基体よりも大である

ことを特徴とする電気伝導性有機高分子系材料によつて達成されることが分つた。

本発明によれば、かかる電気伝導性有機高分子系材料は、炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーを非酸化性雰囲気中で400～800°Cの温度まで加熱し、熱処理して、上記(1), (2)および(3)の性質を有するポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体を形成し、次いでこれに電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドーピング剤或はそれらの混合物をドーピングすることにより該基体の電気伝導度よりも電気伝導度を大ならしめることによつて製造することができる。

以下本発明について更に詳細に説明する。

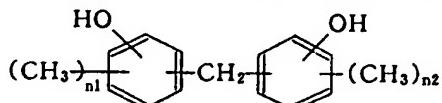
従来エノールをホルムアルデヒドと反応して得られるエノール一ホルムアルデヒド縮合物を真空又は非酸化性雰囲気中で約400～800°Cの温度まで加熱し、熱処理すると、最初に水蒸気(H₂O)が発生し、次いで水素、メタン、一酸化炭素等の分解ガスが発生して、該熱処理縮合物中

にベンゼン環が隣のベンゼン環とその2個の核炭素原子を介して直接結合して少くとも数個のベンゼン環が直接接合した構造（以下これをポリアセン構造という）の領域が発達することが知られている（Pergamon Press Ltd 1981, "Carbon" Vol.19, pp.89—94, 1981）。

また、エノールやキシレノール（例えば3,5-ジメチルエノール）の如きエノール類とホルムアルデヒドとの反応により得られる所謂フェノール・ホルムアルデヒド縮合物を約500°C以上の温度まで加熱し、熱処理すると、その過程で環状構造が次第に発展し、最初に電気的に絶縁物であったものが、熱処理によつて電気伝導性が現われ、之等の熱処理物は真性半導体の性質を示すことが知られている（「高分子」昭和35年、Vol.9962頁および資源技術試験所報告第74号、昭和44年3月、102頁）。

本発明者等の研究によれば、炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子(H)／炭素原子(C)の原子比が0.60～0.15、特に好ましくは0.50～0.25で表わされるポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体は、意外にも電子供与性ドーピング剤及び／又は電子受容性ドーピング剤でドーピングすることができ、かようなドーピングによつて未ドーピングの該基体よりも電気伝導性を極めて大きく増大させることができることが分つた。

本発明の製造方法で用いる炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーとしては、エノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドとの縮合物が好適である。かのような芳香族化合物としては、例えエノール、クレゾール、キシレノール等の所謂エノール類が好適であるが、これらに限られない。例え下記式



式中、n₁、及びn₂は同一でも異つてもよく、0～2の整数である、
で表わされるメチレンービス・エノール類であつてもよいし、或はヒドロキシビフエニル類やヒドロキシナフタレン類であつてもよい。之等の中、実用的にはエノール類、殊にエノールが

好適である。

また、アルデヒドとしてはホルムアルデヒドのみならず、アセトアルデヒド、フルフラールその他のアルデヒドも使用することができるが、ホルムアルデヒドが好適である。

フェノール・ホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラツク型又はレゾール型或はそれらの複合物のいずれであつてもよい。

また、本発明によれば、炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーとして、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素の一部をフェノール性水酸基を有さない他の芳香族炭化水素例えればキシレン、トルエン等で置換した変性芳香族系縮合ポリマーを用いることもできる。

また、本発明によれば、フランとホルムアルデヒドとの縮合物（フラン樹脂）に相当するような例えればフルフリルアルコールの縮合物の如き、異節原子としての炭素原子を含む芳香族化合物とアルデヒドとの縮合物に相当する如き芳香族系縮合ポリマーを用いることもできる。

上記の如き炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーは予じめ繊維、フィルム、板又はそれらの複合体に成形して、熱処理するのが有利である。

之等の芳香族系縮合ポリマーは、そのままでは水素原子/炭素原子の原子比（以下H/Cで表わす）が通常0.9以上であり、0.8以下のものは殆んどないといつてよい。

本発明によれば、かような芳香族系縮合ポリマーを、非酸化雰囲気（真空状態も含む）中で400～800°Cの温度、好ましくは450～750°C、特に好ましくは500～700°Cの範囲の適當な温度まで徐々に加熱し、熱処理して、H/Cの比が0.60～0.15、特に好ましくは0.50～0.25の熱処理物（基体）を形成する。かかる熱処理物は不溶不融性である。

熱処理によつて、該縮合ポリマーのH/Cが可成り大きく減少する事実は、前記引用文献に開示されているとおり、熱処理物、すなわち基体中にベンゼンの多環構造であるポリアセン系構造が発達したことを示すものと信ぜられる。

本発明で用いる上記熱処理物、すなわち不溶不融性基体が可成り発達したポリアセン系構造を含有する（しわも均一に含有すると信ぜられる）こ

とは、基体の上記元素分析値に基づくH/Cの比のみならず、該基体の同じく元素分析値に基づく酸素原子/炭素原子の原子比（以下O/Cの比で示す）が熱処理前の縮合ポリマーのO/Cの比よりも可成り大きく減少すること、さらにX線回折および赤外線吸収スペクトルによつても支持される。

芳香族系縮合ポリマーのO/Cは通常0.1以上であり、0.08以下を示すことは殆んどないといつてよいが、これを上記の如く加熱、熱処理することによつて、H/Cと同様にO/Cも減少する。本発明で用いる熱処理物である基体は、O/Cの比が0.06以下のもの、特に0.03以下のものが好適であり、O/C比が熱処理前の芳香族系縮合ポリマーに比べて遙かに小さいという事実もまたかかる縮合ポリマーが有する酸素、例えはフェノール性水酸基が分解、除去されてポリアセン系構造に転換したことを見出する。

本発明で用いる芳香族系縮合ポリマーは、第1図に示される例からわかるとおり、X線回折(CuK_α線)においてメイン・ピークの位置が2θで表わして20°以下に存在し、且つ2θで表わして41～46°の間にピークの存在を示さない。

X線回折において、2θで表わして24°以下に現われるメイン・ピークは、平面ポリアセン系分子間の平均距離に相当するといわれており、また2θで41～46°の間に現われるピークはポリアセン系構造の分子のベンゼン環の平均大きさに相当するといわれている（「炭素材料入門」炭素材料研究会、昭和47年発行、12～21頁参照）。

ところが、該芳香族系縮合ポリマーを熱処理して得られる不溶不融性基体は、X線回折においてメイン・ピークの位置が2θで表わして20.5～23.5°の間にシフトし（第2及び3図参照）、さらに2θで41～46°の間にプロードな回折ピークが生じる（第2及び3図参照）。前者のメイン・ピークのシフトは平面ポリアセン系分子間の平均距離が短縮したこと、そして後者のプロードなピークはポリアセン系のベンゼンの多環構造が発達したことを示すものと思われる。

事実、本発明で用いる不溶不融性基体は、かようにX線回折(CuK_α線)においてメイン・ピークの位置が2θで20.5～23.5°の間に生じ、且つ2θで41～46°の間にプロードなピークを示すものが好

適である。

また芳香族系縮合ポリマーの赤外線吸収スペクトルにおいて、2900～2940カイザー(cm^{-1})の範囲に現われる吸収ピークに共役系を構成しない炭素とそれに結合する水素間の伸縮振動に相当するといわれており、また1560～1640カイザー(cm^{-1})の範囲に現われる吸収ピークはベンゼン環の共役系を構成する2個の炭素間の伸縮振動に相当するといわれている(「Carbon」Pergamon Press Ltd. Printed in Great Britain、第4巻、59～66頁参照)。

本発明の方法に従つて該芳香族系縮合ポリマーを熱処理すると、熱処理前のものに比べて、添付図面第4, 5, 6, 7, 8及び9図に示す例からわかるとおり、2900～2940カイザーの範囲に生じる吸収ピークが減少する。またその場合、ベンゼン環を有する芳香族系縮合系ポリマーでは1560～1640カイザーの範囲に現われる吸収ピークが増大し(第4, 5, 6, 7及び8図)、一方ベンゼン環を持たない芳香族系縮合系ポリマー例えばフラン樹脂では1560～1640カイザーの範囲に新たに吸収ピークを示すようになる(第9図)。この事実もまた、本発明で用いる前記不溶不融性基体が、その熱処理前のものと比べて、ポリアレン系のベンゼン多還構造が発達していることを示す。

本発明においては該不溶不融性基体が、赤外吸収スペクトルから求められる下記式で表わされる吸光度比(D)、

$$D = D_{2900 \sim 2940} / D_{1560 \sim 1640}$$

式中、 $D_{2900 \sim 2940}$ は赤外吸収スペクトルにおける2900～2940カイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度、 $D_{1560 \sim 1640}$ は赤外吸収スペクトルにおける1560～1640カイザーの範囲の最大吸収ピークから求められる吸光度である、が0.5以下、特に0.3以下のものが好適である(なお上記吸光度比(D)の算出方法の詳述は後記実施例1で述べる)。

本発明の電気伝導性有機高分子系材料は、炭素、水素および酸素から成る芳香族系縮合ポリマーを非酸化性雰囲気中で400～800°Cの温度まで加熱し、熱処理して、水素原子/炭素原子の比が0.60ないし0.15の基体を形成し、次いでこれに電子供与性ドーピング剤又は電子受容性ドーピング剤或はそれらの混合物をドーピングすることによ

5

10

15

20

25

30

35

40

り該基体の電気伝導度よりも電気伝導度を大ならしめることにより製造することができる。

上記芳香族系縮合ポリマーとしては、前述したとおり、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドとの縮合物が好ましく用いられる。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールの如きフェノール類、メチレンービス・フェノール類、ヒドロキシーピフェニル類、ヒドロキシナフタレン類、特にフェノールが好ましく用いられる。

また、アルデヒドとしては例えホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等、特にホルムアルデヒドが好ましく用いられる。

芳香族系縮合ポリマーとしては、好ましくはノボラツク型あるいはレゾール型のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂が用いられる。

これらの芳香族系縮合ポリマーは、それ自体公知の方法に従つて、例えフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒドとを酸性又は塩基性触媒の存在下で縮合せしめることにより製造することができる。

例え、ノボラツク型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂は、フェノール対ホルムアルデヒドのモル比が例え1対0.7～0.9となるようなフェノール過剰の条件で、例えシユウ酸の如き酸触媒の存在下でフェノールとホルムアルデヒドとを反応させることによつて製造される。このような方法によつて得られたノボラツク型フェノール樹脂はフェノールが主としてメチレン基によつて結合された3～5量体が主成分をなし、遊離メチロール基を殆んど含有せず、従つてそれ自体では自己架橋性を有せず、熱可塑性であつて、それ自体又はこれから誘導される纖維、フィルム又は粒状品は本発明の芳香族系縮合ポリマーとして特に好適である。

また、レゾール型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂は、例え水酸化ナトリウムの如き塩基性触媒の存在下でフェノール対ホルムアルデヒドのモル比が1対1～2の如きホルムアルデヒド過剰の条件下でフェノールとホルムアルデヒドとを反応せしめることによつて製造される。このようにして得られるレゾール型フェノール樹脂は比較的多量の遊離メチロール基を有するフェノールの1～3量体が主成分をなし、単に加熱することによ

つて架橋反応をする。

本発明方法によれば、上記芳香族系縮合ポリマーは、好ましくは例えば予め繊維、フィルム、板又はそれらの複合体に成形し、次いで非酸化性雰囲気中で加熱し、熱処理するのが有利である。これらの成形体は、本発明によれば、好ましくは加熱前に硬化反応に付し、分子構造および形状を安定化せしめるのが有利である。

かかる成形および硬化反応は、例えばノボラツク型フェノール樹脂のメタノール溶液中にホルマリンを適量混合し、この溶液を平面基板上にフィルム化し、これを例えば塩酸触媒存在下で加熱し硬化させることによって行なうことができる。また、ノボラツク型フェノール樹脂内に前もつてヘキサメチレンテトラミンの如きそれ自体ホルムアルデヒド発生剤であると共に有機塩基発生剤でもある架橋剤を混合しておき、フィルム化して後、加熱硬化し、硬化フェノール樹脂フィルムを作成してもよい。又レゾール型フェノール樹脂を使用しても同様にして容易に硬化フェノール樹脂フィルムを得ることができる。

また、例えばフェノール樹脂繊維（例えば日本カイノール社製商品名カイノール）の布に、レゾール型フェノール樹脂のメタノール溶液を含浸せしめ、風乾等によってメタノールを除去した後、例えば120～170°Cの温度で50～150kg/cm²の圧力下、3～60分硬化させることによって硬化フェノール系樹脂板状体を複合体として得ることもできる。

上記の如く成形一硬化して得られた硬化体は、これを次いで非酸化性雰囲気中で加熱し、熱処理しても溶融せず、硬化体に付された形状を有する不溶不融性基体を与える。

本発明方法によれば、芳香族系縮合ポリマー好ましくはその硬化体は、先ず非酸化性雰囲気中で400～800°Cの温度まで加熱し、熱処理される。加熱温度は好ましくは450～750°Cであり、特に好ましくは500～700°Cである。

熱処理の際の好ましい昇温速度は、使用する芳香族系縮合ポリマー、又はその硬化処理の程度あるいはその形状等によって多少相違するが、一般に室温から300°C程度の温度までは比較的大きな昇温速度とすることが可能であり例えば100°C/時間の速度とすることも可能である。300°C以上

の温度になると、該芳香族系縮合ポリマーの熱分解が開始し、水蒸気 (H₂O)、水素、メタン、一酸化炭素の如きガスが発生し始めるため、充分に遅い速度で昇温せしめるのが有利である。例えれば、非多孔質の芳香族系ポリマー成形体の場合には、該成形体の厚さを h (mm) とすると、80/h² °C/時間以下の昇温速度とするのが好ましい。かかる昇温速度とすることにより、生成する不溶不融性基体の H/C の比を 0.60～0.15 に制御することができ容易となり、また電気伝導度あるいはその他機械的性質を安定化せしめることも容易となる。

芳香族系縮合ポリマーのかかる加熱、熱処理は、非酸化性雰囲気下において行なわれる。非酸化性雰囲気は、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、二酸化炭素等であり、窒素が好ましく用いられる。かかる非酸化性雰囲気は静止していても流動していてもさしつかえない。

かくして、上記加熱、熱処理により、0.60～0.15 の H/C の比を有する不溶不融性基体を製造することができる。加熱、熱処理の温度を 400°C より低い温度とするときには熱分解が不充分となり、一方 800°C より高い温度とするときには熱分解が激しくなりすぎ、いずれの場合にも上記 H/C 比を有する不溶不融性基体を得ることは極めて困難であるか不可能である。

本発明によれば、上記不溶不融性基体は好ましくは H/C の比が約 0.50～0.25 を有している。また、O/C の比は通常 0.06 以下、好ましくは 0.03 以下である。また、X 線回折 (CuK_α) によれば、メイン・ピークの位置は 2θ で表わして 20.5～23.5° の間に存在し、また該メイン・ピークの他に 41～46° の間にブロードな他のピークが存在する。また、赤外線吸収スペクトルによれば、D (= D₂₉₀₀₋₂₉₄₀ / D₁₅₆₀₋₁₆₄₀) の吸光度比は通常 0.5 以下、好ましくは 0.3 以下である。

すなわち、上記不溶不融性基体は、ポリアセニ系のベンゼンの多環構造がポリアセニ系分子間に均一且つ適度に発達したものであると理解される。

かかる不溶不融性基体は、本発明によれば、次いで電子供与性ドーピング剤または電子受容性ドーピング剤あるいはこれらの両者をドーピングせしめられる。

電子供与性ドーピング剤としては電子を離し易い物質が用いられる。例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムあるいはセシウムの如き周期律表の第1A族金属が好ましく用いられる。

また、電子受容性ドーピング剤としては電子を受け取り易い物質が用いられる。例えばフッ素、塩素、臭素、沃素の如きハロゲン； AsF_3 , PF_5 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 の如きハロゲン化合物； SO_2 あるいは N_2O_5 の如き非金属元素の酸化物；あるいは H_2SO_4 , HNO_3 又は HClO_4 の如き無機酸に由来する陰イオン等が好ましく用いられる。

かかるドーピング剤のドーピング方法としては、ポリアセチレンあるいはポリフェニレンについて従来用いられているドーピング法と本質的に同じ方法を使用することができる。強いて本発明におけるドーピング法を従来知られたドーピング法と比較してその相違を記述すれば、本発明に用いる上記不溶不融性基体は酸素に対して非常に安定であるのみならず他の種々の化学薬品に対しても高い安定性を有しているため本発明におけるドーピング法は従来知られた方法よりも強い条件、例えば 100°C ～ 200°C の温度下でドーピングを実施することができる点にある。それ故、本発明におけるドーピング法によれば、従来知られた方法よりも効率よく有利にドーピングを行うことができる。

ドーピング剤がアルカリ金属の場合には、溶融したアルカリ金属あるいはアルカリ金属の蒸気と不溶不融性基体とを接触せしめてドーピングすることができ、また例えばテトラヒドロフラン中で生成せしめたアルカリ金属ナフタレン錯体と不溶不融性基体とを接触せしめてドーピングすることもできる。

ドーピング剤がハロゲン、ハロゲン化合物あるいは非金属元素の酸化物である場合にはこれらのガスを不溶不融性基体と接触せしめることにより、容易にドーピングを行うことができる。

ドーピング剤が無機酸に由来する陰イオンである場合には、無機酸を不溶不融性基体に直接塗布あるいは含浸せしめるかあるいはこれらの無機酸を含む電解液中で不溶不融性基体を陽極として電解してドーピングを行うこともできる。

ドーピング剤は一般に、芳香族系縮合ポリマーの繰返し単位に対して 10^6 モル以上の割合で得ら

れる本発明の有機高分子系材料に存在するように用いられる。

かくして得られる本発明の有機高分子系材料は、ドーピング前の不溶不融性基体の電気伝導度よりも高い電気伝導度、好ましくはドーピング前の不溶不融性基体よりも10倍又はそれ以上、適当な方法によれば 10^3 ～ 10^8 倍又はそれ以上の高い電気伝導度を示す。

電子供与性ドーピング剤をドーピングされた本発明の電気伝導性有機高分子系材料はn型（電子過剰型）半導体又は導体の電気伝導性を有する。また、電子受容性ドーピング剤をドーピングされた本発明の電気伝導性有機高分子系材料はp型（正孔過剰型）半導体又は導体の電気伝導度を有する。

一方、本発明によればドーピング剤として電子供与性ドーピング剤と電子受容性ドーピング剤とを一緒に用いることもできる。これらのドーピング剤が本発明の電気伝導性有機高分子系材料にはほぼ均一に混在する場合にはいずれか一方の多く存在する方のドーピング剤によってp型又はn型となる。例えば、電子供与性ドーピング剤が多く存在する場合にはn型となり、電子受容性ドーピング剤が多く存在する場合にはp型となる。ドーピング剤が混在するこのような電気伝導性有機高分子系材料は、ドーピング剤の混合物と不溶不融性基体とを接触せしめるかあるいは一方のドーピング剤に不溶不融性基体を接触せしめ次いでもう一方のドーピング剤と接触せしめることによって製造できる。

また、本発明によれば、所謂p-n接合面を有する電気伝導性有機高分子系材料を製造することもできる。かかる材料は、不溶不融性基体成形体の一方から電子供与性ドーピング剤をドーピングせしめ他方から電子受容性ドーピング剤をドーピングせしめるか、あるいは不溶不融性基体成形体の全面にいずれか一方のドーピング剤をドーピングせしめ次いで他方のドーピング剤をその面の一部のみにドーピングせしめることによって製造することができる。

本発明により得られる電気伝導性有機高分子系材料は、室温での直流伝導度が好ましくは $10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上を有する。

本発明の電気伝導性有機高分子系材料は、ボリ

アセン系骨格構造と電子供与性ドーピング剤あるいは電子受容性ドーピング剤、あるいはそれらの混合物との電子的な相互作用によって電気伝導度が高められているものと推察される。

例えば約 $10^{-12} \Omega^{-1} cm^{-1}$ の電気伝導度を有する本発明における未ドーピング不溶不融性基体に、ヨウ素をドーピングさせた場合、本発明の有機高分子系材料の電気伝導度は約 $10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ となるが、この有機高分子系材料の赤外線吸収スペクトルには未ドーピング不溶不融性材料には認められなかつたピークが出現する。又約 $10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$ の電気伝導度を有する未ドーピング不溶不融性基体に、ヨウ素をドーピングさせた場合、電気伝導度は約 $10^0 \Omega^{-1} cm^{-1}$ となり、赤外線吸収スペクトルにおいて共役系を構成する炭素間の伸縮振動に相当するピーク ($1560\sim1640 cm^{-1}$) が高波長側にシフトする。

又本発明における不溶不融性基体は、一般に黒色の光沢を有する物質であるが、例えば三酸化イオウをドーピングした場合には紫色の光沢に変色し、又ナトリウムをドーピングした場合には金色の光沢に変色する。これらの現象から判断すると本発明の電気伝導性有機高分子系材料では、骨格を形成するポリアセン系骨格構造とドーピング剤との間に電気的相互作用が存在し、そのために電気伝導度が大幅に増大されているという機構が十分に確かなものとして推察される。

本発明で使用する不溶不融性基体はそれ自体では絶縁体ないし半導体に属する電気伝導度を示すにもかかわらず、共役系を構成するポリアセン骨格構造が発達しているため、ドーピング剤をドーピングすることにより電気伝導度の大きな増加を示して本発明の電気伝導性有機高分子系材料を与える。例えば、電気伝導度 $10^{-12} \Omega^{-1} cm^{-1}$ の不溶不融性基体は、ヨウ素のドーピングにより電気伝導度約 $10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ の本発明の有機高分子系材料を与える。これに対し、特開昭55-129443号公報に記載されているように、電気伝導度 $10^{-11} \Omega^{-1} cm^{-1}$ のポリフェニレンにハロゲンをドーピングした場合には電気伝導度は $10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$ までしか上昇しない。

本発明で使用する不溶不融性基体は、酸素に対する安定性に優れており、例えば空気中、室温で5000時間放置してもほとんど物性に変化はなく、

電気伝導率もほとんど一定である。又機械的強度も高く、例えば曲げ強度は一般に $300 kg/cm^2$ 以上であり、実用上充分の物性を有している。

本発明の電気伝導性有機高分子系材料は、上記5 不溶不融性基体の性質を継承し同様の性質を備えている。

本発明の電気伝導性有機高分子系材料は、既に明らかとなおり、例えばフィルム、繊維、板あるいはそれらの複合体として与えられる。これらは10 例えれば整流ダイオード、トランジスター、太陽電池あるいはバッテリー用電池の電極等として種々の分野において用いられる。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

15 実施例 1

(1) ノボラツク型フェノール樹脂／メタノール／ホルマリン（約37%濃度の水溶液）を重量比で3/3/1の割合で混合した溶液をガラス板上に流し、アブリケーターを用いて引き伸ばした。その後、約30分間風乾してメタノールを除去した後、ガラス板に付着させたまま5N塩酸内に入れ、70°Cの温度で90分間硬化反応させた。その後充分に温水で洗浄し、約1月風乾して、厚みが約 10μ の硬化フェノール樹脂フィルムを得た。

この樹脂フィルムをシリコニット電気炉（炭化硅素を加熱電極とする電気炉）に入れ窒素気流中で第1表に示した種々の所定温度まで約40°C/時間の昇温速度にて熱処理し、不溶不融性のフィルム状基体を得た。硬化フェノール樹脂フィルムおよびこのフィルム状基体のそれぞれについて、元素分析、X線回折、赤外スペクトル分析及び電気伝導度の測定を行った。結果は試料の色調と共に第1表に示した。

また、添付図面の第1図、第2図および第3図には、それぞれ硬化フェノール樹脂フィルム、No.3の基体試料およびNo.5の基体試料のX一線回折図を示した。第1図乃至第3図において横軸は回折角（ 2θ 、度）であり、縦軸は強度を表わしている。また、第4図乃至第6図にはそれぞれ硬化フェノール樹脂フィルム、No.3の基体試料およびNo.4の基体試料の赤外線吸収スペクトル図を示した（測定はフィルム基体をそのまま用いて行った）。

第5図には2900~2940cm⁻¹のピークの吸光度(D_{2900~2940})と1560~1640cm⁻¹のピークの吸光度(D_{1560~1640})の求め方も記載した。D_{2900~2940}は図解されているようにしてt_{p1}とt_{b1}とを求め下記式

$$* D_{2900~2940} = \log t_{p1} / t_{b1}$$

によって算出される。同様にしてD_{1560~1640}はt_{p2}とt_{b2}とを求める、下記式

$$D_{1560~1640} = \log t_{p2} / t_{b2}$$

によって算出される。

第 1 表

| No | 熱処理 温度 (°C) | 水素/炭素 (原子比) | 酸素/炭素 (原子比) | X線 | | 赤外の吸 光度比 | 電気伝導度 (Ω ⁻¹ cm ⁻¹) | 色調 |
|----------------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------------|------------------------|-------------------|--|------|
| | | | | 最大ピー ク位置 (2θ、度) | 41~46° のピーク の大きさ | | | |
| 硬化エノ ール樹脂フ イルム | 0.97 | 0.17 | 19.6 | なし | 0.71 | — | — | ピンク色 |
| 1 500 | 0.60 | 0.06 | 20.5 | 小 | 0.34 | 10 ⁻¹² | 濃いかつ色 | |
| 2 540 | 0.51 | 0.04 | 20.8 | 中 | 0.26 | 10 ⁻¹² | 黒色 | |
| 3 560 | 0.43 | 0.021 | 21.1 | 中 | 0.17 | 10 ⁻¹¹ | 黒色 | |
| 4 610 | 0.33 | 0.012 | 22.0 | 中 | 0.06 | 10 ⁻⁶ | 黒色 | |
| 5 740 | 0.15 | 0.006 | 23.5 | 大 | — | 10 ¹ | 黒色 | |

上記第1表において、No.1~No.5の試料にみられる41~46°の間の2θの位置に現われるブロードなピークはいずれも43°付近に存在した。なお、電気伝導度は試料である長方形のフィルム状基体に等間隔で平行に4本のリード線を付し、直流定電圧電源を用い、室温にて電圧と電流とを別々に測定する方法にて求めた。

上記第1表および第1図~第6図から、熱処理温度を500~740°Cとすることにより水素原子対炭素原子の原子比が0.60~0.15の基体が製造できることがわかる。又X線回折からNo.1~5の試料はすべてポリアセン系構造を有しており、その平面ポリアセン系分子間の平均距離は黒鉛等に比較するとかなり大きいことがわかる。この分子間の平均距離は後に示すドーピング剤が入るのに都合のよい距離であり、ドーピング剤との間に電子の相互作用を生じる。

(2) 次に、未ドーピングフィルム状基体を真空ラインに入れ、真空度を10⁻²torr以上にした後、室温にてヨウ素ガスをラインに導入し、ドーピングを30分間行つた。真空を破らずにドーピング時間5分、10分、20分および30分時の電気伝導度を各試料について測定した(第2表参照)。いずれの試料についても電気伝導度はド

ーピング中、連続して増大したことが第2表からわかる。約30分間ドーピングした後、ヨウ素ガスをライン外へ除き、更に約180分間、真空間度を保ち、余分の付着ヨウ素を取り除いた。試料をラインより空気中に取り出して電気伝導度をライン中での伝導度と比較したがほとんど差はなかつた(第2表参照)。

又このようにしてドーピングしたフィルム状試料を赤外吸収スペクトル分析し、ドーピング前の試料のそれと比較した。いずれの試料も共役系を構成する炭素間の伸縮振動に相当するピーク(1560~1640cm⁻¹付近)が高波長側へシフトしていた。この現象はヨウ素とポリアセン系構造との間に電子の相互作用があることを示している。また、試料No.3のサンプルについてはスペクトル中にドーピング前の試料にはなかつた新しいピーク(1700cm⁻¹付近)が出現していた。この吸収はドーピング剤であるヨウ素に基づく吸収ではないので、この現象もまたヨウ素とポリアセン系構造との間で電子の相互作用があることを示している。第2表にドーピング中及びラインから空気中に取り出した直後及び空気中にて2000時間放置した後の電気伝導度を示す。

第 2 表

| No | 電気伝導度($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) | | | | | |
|----|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 5分 | 10分 | 20分 | 30分 | 取り出し直後 | 2000時間後 |
| 1 | 10^{-7} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-6} | 10^{-6} | 10^{-6} |
| 2 | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} |
| 3 | 10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-3} |
| 4 | 10^{-1} | 10^0 | 10^0 | 10^0 | 10^0 | 10^0 |
| 5 | 10^1 | 10^1 | 10^1 | 10^1 | 10^2 | 10^2 |

第2表よりヨウ素のドーピングによって大巾に電気伝導度が増大することがわかつた。また、ここで注目すべきは厚みが約 10μ である未ドープ試料は比較的短い時間でドーピングがほぼ完了することである。得られた本発明の電気伝導性有機高分子系材料は、空気中の酸素に対して優れた安定性を示すことが確認された。

実施例 2

フェノール系繊維よりなる平織クロス（日本カイノール社、商品名カイノール、日付200g/m²）を40重量%のレゾール型フェノール樹脂のメタノール溶液に浸漬し、マングルにて擣液し、レゾール型フェノール樹脂を付着せしめ、室温にて、24時間乾燥することにより、フェノール系繊維/レゾール型フェノール樹脂=1/1(重量比)のプリブレグを作つた。このプリブレグ1枚を150°Cに加熱された積層板用加圧成形機により、150kg/cm²の圧力下で30分間硬化することによつて厚み250μの板を得た。この板を窒素雰囲気下で300°Cまでは70°C/時間または300°Cから600°Cまでは10°C/時間で昇温し、熱処理を行つた。この未ドーピング板状体は水素原子対炭素原子の原子比が0.31であり、又酸素対炭素原子の原子比は0.01であつた。又X線回折によればピークは2022.5°にあり、又2041~46°付近に他のピークが認められた。又赤外吸収スペクトルにおいて吸光度比D(D_{2900~2940}/D_{1560~1640})は0.05であつた。

このようにして得られた板状体(厚み約200μ)を200°CのI₂ガス雰囲気中にさらし板表面よりI₂のドーピングを約30分間行つた。ドーピング後の試料の電気伝導度を測定したところ、ドーピング前に比較して約10³倍増大していた。又ドーピング後の板状体内部におけるヨウ素のドーピング状

態を調べるためにEPMA(エレクトロン・プローブ・X線・マイクロアナリシス)の手法を用いて分析を行つたところ、ヨウ素は試料表面より約40μの所まで浸入しており、この深さの所を界面とする外側の層状部分にヨウ素が認められた。即ち内側は真性半導体のままであるがこの界面の外側はp型の半導体となつていた。

実施例 3

実施例1で作成したNo.4の試料、即ち電気伝導度が約 $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のフィルム(厚み約 10μ)を真空ライン中に入れ、脱気し真空度を 10^{-2} torr以上にした後、SO₂ガスをライン内に導入した。SO₂を導入後試料の電気伝導度は急激に増加し始め約20分後には $10^1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ まで達した。次いでこのフィルム状試料を空気中に取り出し、真空乾燥器の内で約60°Cの温度で24時間乾燥を行つた。この乾燥試料を取り出し、電気伝導度を測定したところ約 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ まで低下していた。このため再び真空乾燥器内で上記と同じ条件で約72時間乾燥を行ない、その後、再び電気伝導度を測定したところ約 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であつた。この電気伝導度は空気中に取り出してももはや変化しないことが確認できた。又この乾燥後の試料は紫色でありドーピング前の黒色とは異つた色調を有していた。

実施例 4

実施例1で作成したNo.4の試料フィルム(電気伝導度約 $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)を陽極とし、炭素板を陰極とし、又プロピレンカーボネート1ℓに約1モルのLiClO₄を溶解させた溶液を電解液として用いた電解ドーピングを行つた。

電圧を付加した直後の電流は約0.01ミリアンペアであったが、15分後には約0.2ミリアンペアと

なり、約2時間後には約3ミリアンペアまで増大した。この時点では電解液から直ちに試料を取り出し、アセトンにて数回洗浄し、室温にて減圧乾燥を行つた。乾燥試料の電気伝導度を測定したところ約 $10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ であり、ドーピング前の電気伝導度 $10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ と比較して約10³倍になつてゐた。又乾燥試料は青藍色の光沢を示していた。

実施例 5

脱水したテトラヒドロフラン、ナフタレン及び金属ナトリウムを用いてナトリウムナフタレートのテトラヒドロフラン溶液を作成した。ドライボックス(N_2 気流)中にて、この溶液に実施例1で作成したNo.4の試料を浸漬し室温にてドーピングを行つた。約10時間浸漬した後、ドライボックス中で脱水したテトラヒドロフランにて洗浄した。その後この試料を室温にて約10⁻²torrの減圧下、約20時間、乾燥した。乾燥試料は金色の色調を有しており、ドーピング前の黒色とは異なる色調であつた。また、この乾燥試料の電気伝導度は約 $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$ であつた。

実施例 6

実施例2で用いたと同じ未ドーピング板状体(厚み約200μ)試料について約-100°C~20°Cの範囲の温度において電気伝導度の温度変化を調べた。この温度に対する電気伝導度の関係は一般的な半導体と同様に横軸に温度の逆数をとり縦軸に電気伝導度の対数をとるとほぼ直線関係を示した。すなわち温度が上昇すると共に電気伝導度も増大した。この関係より、エネルギーギャップΔEを計算したところ、約0.55電子ボルトであつた。

次にこの板状体試料を200°CのI₂ガス雰囲気中にさらして約60分間ドーピングを行なつた。このドーピング試料について電気伝導度の温度変化を調べた。ドーピング前と同様に電気伝導度は温度が上昇すると共に増大した。又、横軸に温度の逆数、縦軸に電気伝導度の対数をとると、ほぼ直線関係を示し、エネルギーギャップΔEは約0.15電子ボルトであつた。

実施例 7

溶液状のクレゾール樹脂(クレゾールホルムアルデヒド樹脂、熱硬化タイプ、住友デュレズ㈱製PR-912)をガラス板上に流し、アブリケーターを用いて引き伸ばした。その後約2時間風乾した後、150°Cの温度にて30分間熱硬化させ、膜厚が

約30μのフィルムを得た。次に、このフィルムをシリコニット電気炉の中に入れ、窒素気流中で、約40°C/時間の昇温速度にて、室温から610°Cの温度まで熱処理し、不溶不融性のフィルム状基体を得た。このフィルム状基体について、元素分析、X線回折(第7図参照)、赤外スペクトル分析(第10図参照)、及び電気伝導度の測定を行つた。X線回折における最大ピークの位置(2θ)は22.7°であり、41~46°(2θ)のピークの大きさは中であつた。又赤外スペクトルにおいて、2900~2940cm⁻¹の吸収は殆んど認められないほど小さく、一方1560~1640cm⁻¹の吸収は明確に認められた吸光度比($D_{2900-2940}/D_{1560-1640}$)は明らかに0.3よりも小さかつた。又、電気伝導度は $10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$ であつた。

次にこのフィルム状基体を真空ライン中に入れ、実施例1と同様な方法にて、ヨウ素のドーピングを約30分間行い、電気伝導度の変化を調べた。30分間のドーピングを行つたのち、試料の電気伝導度は $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$ まで上昇していた。

上記結果を含め下記第3表に結果をまとめて示した。

実施例 8

フェノールの一部をキシレンで置換したキシレン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂の溶液(フェノール:キシレン=1:1(モル比)、熱硬化タイプ、三菱瓦斯㈱製PR-1440M)を、ガラス板上に流し、アブリケーターを用いて引き伸ばした。その後約2時間風乾した後、150°Cの温度にて約2時間熱硬化させ、膜厚が約50μのフィルムを得た。次にこのフィルムをシリコニット電気炉に入れ、窒素気流中で約40°C/時間の昇温速度にて室温から610°Cまで熱処理し、不溶不融性のフィルム状基体を得た。

上記フィルム状基体(ドープ前)のX一線回折図および赤外線吸収スペクトル図をそれぞれ第8図及び第11図に示した。赤外線吸収スペクトルには、2900~2940cm⁻¹の吸収は殆んど認められないほどに小さくしか出現しておらず、吸光度比($D_{2900-2940}/D_{1560-1640}$)は0.3よりも小さかつた。

次に、このフィルム状基体を真空ラインに入れ、実施例1と同様にして、ヨウ素のドーピングを約30分間行なつた。

結果を、下記第3表に合せて示した。

実施例 9

フラン樹脂（フルフリルアルコール樹脂、日立化成工業（株）製ヒタフラン302）をガラス板上に流し、アブリケーターを用いて、引き伸ばした。その後約2時間風乾した後100°Cの温度にて約2時間加熱して、硬化させて、膜厚約40μのフィルムを得た。次にこのフィルムをシリコニット電気炉内に入れ窒素気流中にて約40°C/時間の速度で昇温し、室温から640°Cまで熱処理し不溶不融性の*

第 3 表

| 実施例番号 | ドープ前のフィルム状基体 | | | | | | ドープ後の電気伝導度 (Ω⁻¹ cm⁻¹) | |
|-------|----------------|----------------|-------------------|--------------------|----|---------------------|--------------------------|--|
| | 水素/炭素 (原子比) | 酸素/炭素 (原子比) | X線 | | 色調 | 電気伝導度 (Ω⁻¹ cm⁻¹) | | |
| | | | 最大ピーク位 置(2θ、度) | 41~46°のビ ークの大きさ | | | | |
| 7 | 0.32 | 0.020 | 22.7 | 中 | 黒 | 10⁻³ | 10⁻¹ | |
| 8 | 0.33 | 0.017 | 21.5 | 中 | 黒 | 10⁻⁴ | 10⁻¹ | |
| 9 | 0.30 | 0.017 | 22.0 | 中 | 黒 | 10⁻⁴ | 10⁻¹ | |

実施例 10

実施例1と同様な方法にて厚さが約30μの硬化フェノール樹脂フィルムを得、さらにこの樹脂フィルムを実施例1と同様な方法にて610°Cまで熱処理を行い、電気伝導度が $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であるフィルム状基体を得た。

次に、このフィルム状基体を真空ラインに入れ、真空圧を約 10^{-2} torrとした後、室温にてBr₂ガスをラインに導入しドーピングを30分間行った。その後ポンプによってBr₂ガスを系外に除き、系内を圧力を約 10^{-2} torrとした。その後再びBr₂ガスを系内に導入して約30分間ドーピングを行つた。この時点の試料の電気伝導度は約 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ を示した。

実施例 11

実施例1と同様にして作成した厚さ10μの硬化フェノール樹脂フィルムを590°Cまで熱処理して、黒色の不溶不融性のフィルム状基体を得た。

このフィルム状基体は、水素原子/炭素原子および酸素原子/炭素原子の比がそれぞれ0.36および0.013であり、X線の最大ピークの位置(2θ)が21.3°であり41~46°のピークの大きさは中であった。また、 $D_{2900-2940}/D_{1560-1640}$ の吸光度比は0.10であり、電気伝導度は $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

*フィルム状基体を得た。このフィルム状基体のX一線回折図および赤外線吸収スペクトル図をそれぞれ第9図および第12図に示した。第12図から吸光度比($D_{2900-2940}/D_{1560-1640}$)が0.3より小さいことが明らかとなつた。

次に、このフィルム状基体を真空ラインに入れ、実施例1と同様にしてヨウ素のドーピングを約30分間行つた。

結果を、下記第3表に合せて示した。

このフィルム状基体を、実施例5の方法と同様にしてナトリウムのドーピングに付した。得られた試料は金色の光沢ある色調を示し、 $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示した。

一方、公知の方法で得たポリアセチレンフィルム（シス型、銀色、厚さ約80μ、電気伝導度 $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ）について、上記と全く同様にして、ナトリウムのドーピングを実施した。得られた試料は金色の光沢ある色調を示し、 $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示した。

上記の結果は、新しいポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体を本発明の電気伝導性有機高分子系材料が、公知のポリアセチレンと同等の優れた電気伝導性を与えることを示している。

35 ポリアセチレンが酸化安定性に乏しいのに対し本発明の材料が優れた酸化安定性を示すことを考慮すると、本発明の材料が実用上優れたものであることがわかる。

実施例 12

40 実施例1の(1)の前半と同様にして厚さ約30μの硬化フェノール樹脂フィルムを得た。このフィルムを2枚準備し、シリコニット電気炉中で窒素気流中で一方は600°Cまで他方は670°Cまで熱処理を行い不溶不融性のフィルム状基体（以下、600°C

までの熱処理を受けたものを基体A、670°Cまでの熱処理を受けたものを基体Bという)を得た。基体Aの電気伝導度および元素分析による水素/炭素比はそれぞれ $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ および0.31であつた。また、基体Bの電気伝導度および水素/炭素比はそれぞれ $3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ および0.17であつた。

これらの基体を真空ラインに入れ、真空中度を 10^{-4} torr以上(10^{-4} torr以下の圧力)にしたのち、室温にて沃素ガスを真空ラインに導入し、約8時間ドーピングを行つた。基体Aからドーピングして得られたフィルム状試料は $2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示し、一方基体Bからドーピングして得られたフィルム状試料は $1 \times 10^0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示した。

これらの試料のドーピングされた沃素量を求めるため元素分析を行つたところ、未ドープの基体重量に対し62重量% (基体Aからの試料) および65重量% (基体Bからの試料) に相当する沃素がドーピングされていることが判つた。

また、ドーピングされた同じこれらの試料をエレクトロンプローブX一線マイクロアナリシス(EPMA)の手法により分析した結果、沃素はいずれの試料についても試料のフィルム厚方向に内部まで均一にドーピングされていることが明らかとなつた。

実施例 13

充分に脱水したテトラヒドロフラン、ナフタレン及び金属ナトリウムを、真空ライン中に導入し、真空ライン中にてナトリウムナフタレートのテトラヒドロフラン溶液を調製した。

次に実施例12にて使用した電気伝導度 $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のフィルム状基体(基体A)を真空ライン中に取付け、上記のナトリウムナフタレートのテトラヒドロフラン溶液中に浸漬してナトリウムのドーピングを開始した。フィルム状基体には4本の白金リード線を取り付けて、ドーピング中における試料の電気伝導度の変化を測定した。ドーピング開始と同時に電気伝導度は大巾に増加し、約30分後には $5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ となつた。約4時間ドーピングした後、真空ライン中にてドーピングした試料をテトラヒドロフランにて洗浄

した。次に約2時間、真空中度 10^{-4} torrにて、室温下、乾燥した。乾燥試料の電気伝導度は $7 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。次にこのナトリウムがドーピングされた試料を取り出して元素分析を行つたところ、未ドープの基本重量に対して13重量%のナトリウムが検出された。

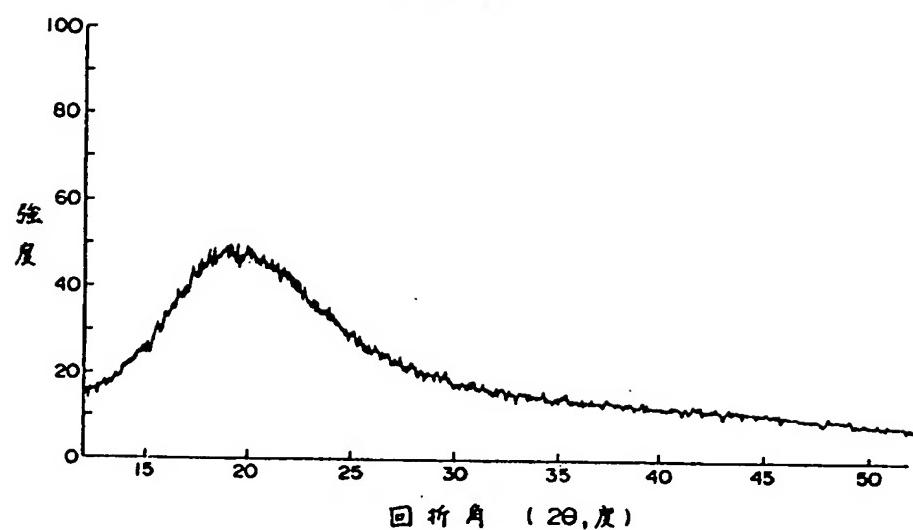
又ドーピングされた同じ試料をEPMAの手法により分析したところ、ナトリウム原子はフィルム表面に近い部分により多く存在したが、フィルム厚方向の内部まで浸入していることが明らかとなつた。

実施例12にて用いた電気伝導度 $3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のフィルム状基体(基体B)についても同様の実験を行つた。ドーピング開始後約4時間で電気伝導度は $1 \times 10^1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ まで増大した。テトラヒドロフランにて充分に洗浄し、乾燥した後真空ラインに空気を導入し、空気中での安定性を調べた。約2時間放置したが電気伝導度は $10^0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下を示し、空気中でかなり安定であることが明らかとなつた。

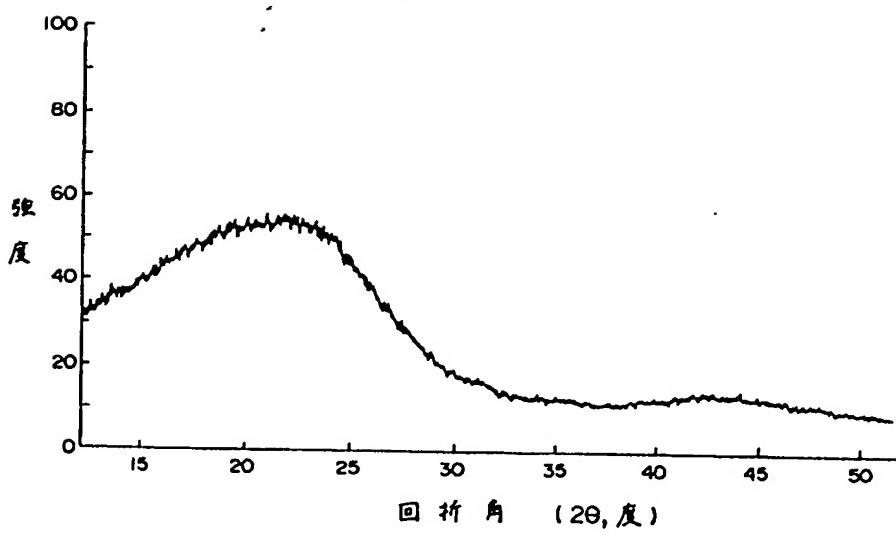
図面の簡単な説明

第1図は、本発明において用いられる硬化フェノール樹脂のX一線回折図(粉末にて測定)である。第2図および第3図はいずれも硬化フェノール樹脂から導かれた本発明で用いられる不溶不融性基体のX一線回折図である。第4図は、本発明において用いられる硬化フェノール樹脂の赤外線吸収スペクトル図(フィルムで測定)である。第5図および第6図はいずれも硬化フェノール樹脂から導かれた本発明で用いられる不溶不融性基体の赤外線吸収スペクトル図である。第7図および第10図は、クレゾール樹脂から導かれた本発明で用いられる不溶不融性基体のそれぞれX一線回折図および赤外線吸収スペクトル図である。第8図および第11図は、キシレン樹脂から導かれた本発明で用いられる不溶不融性基体のそれぞれX一線回折図および赤外線吸収スペクトル図である。第9図および第12図は、フラン樹脂から導かれた本発明で用いられる不溶不融性基体のそれぞれX一線回折図および赤外線吸収スペクトル図である。

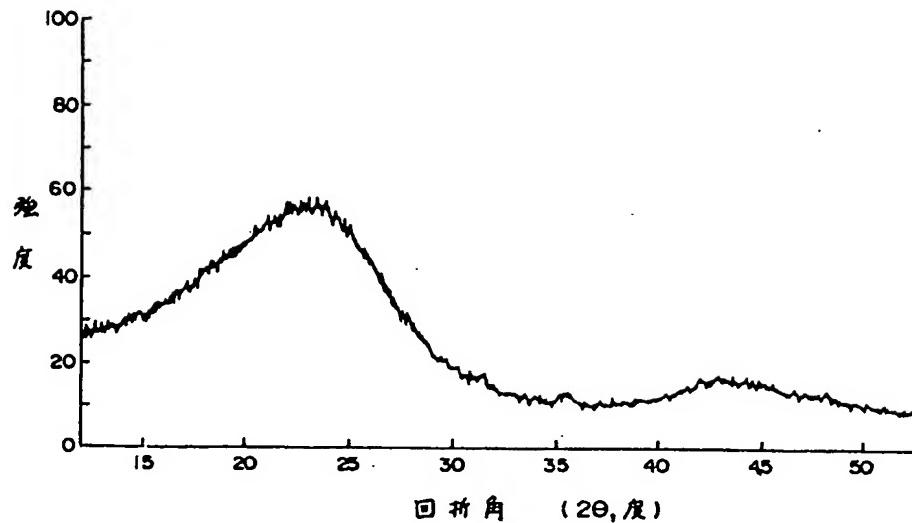
第一圖



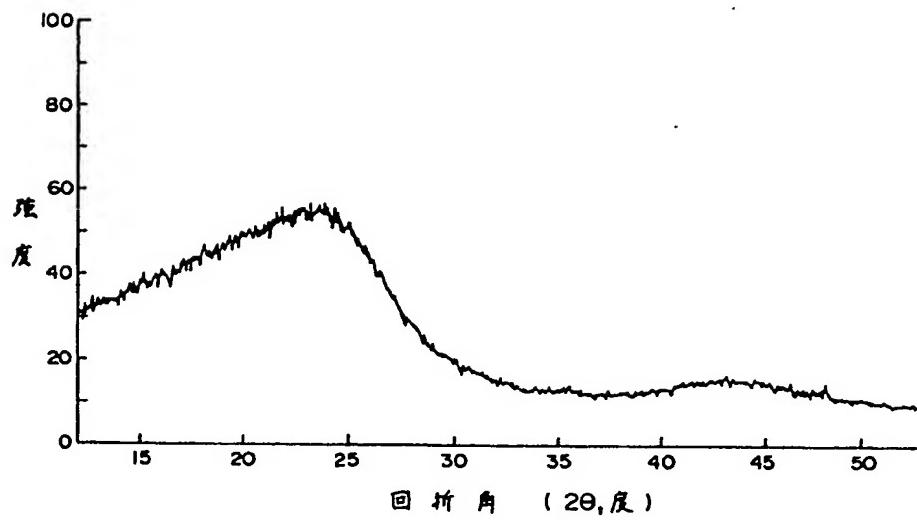
第二圖



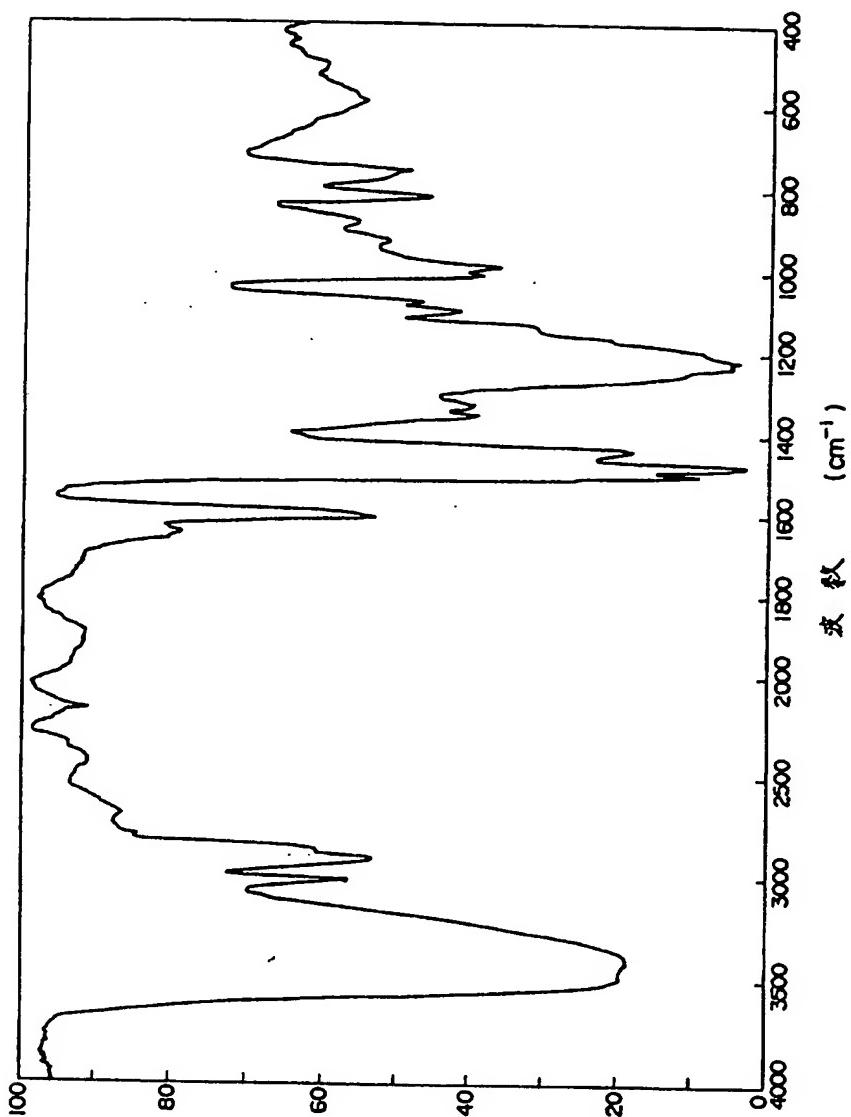
第3図



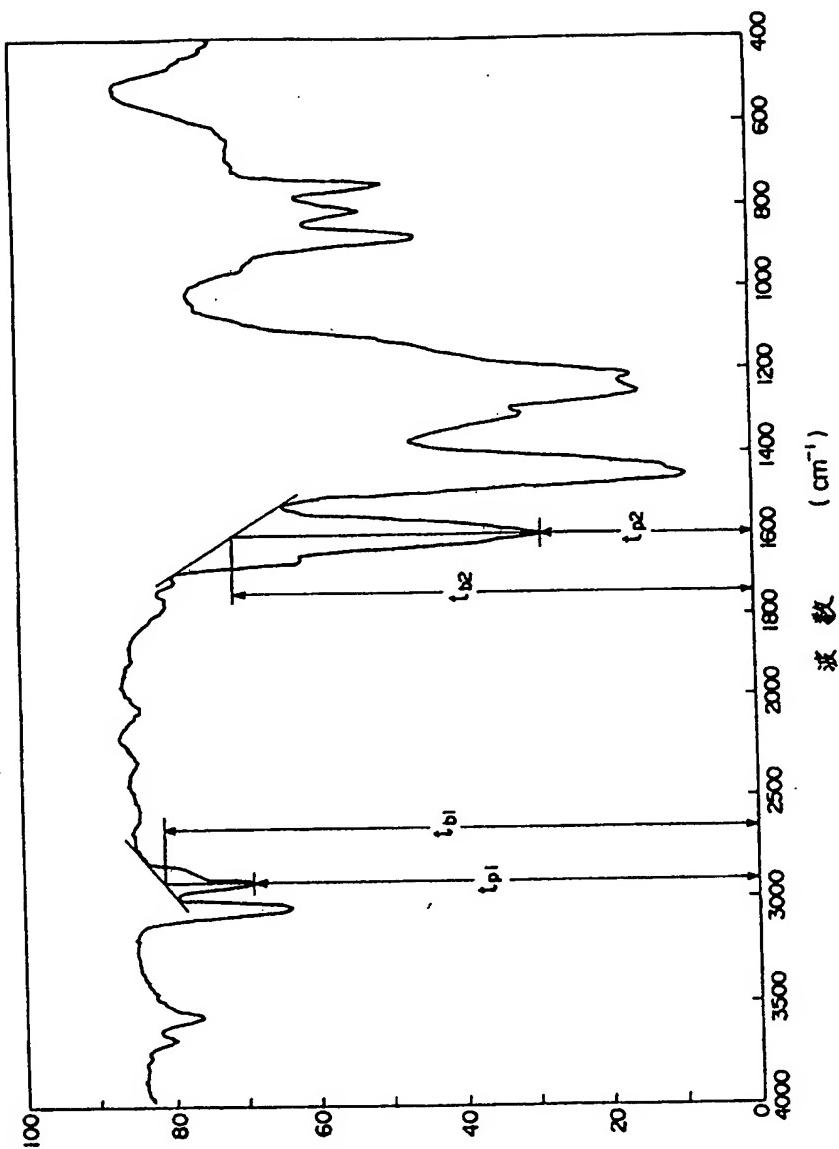
第7図



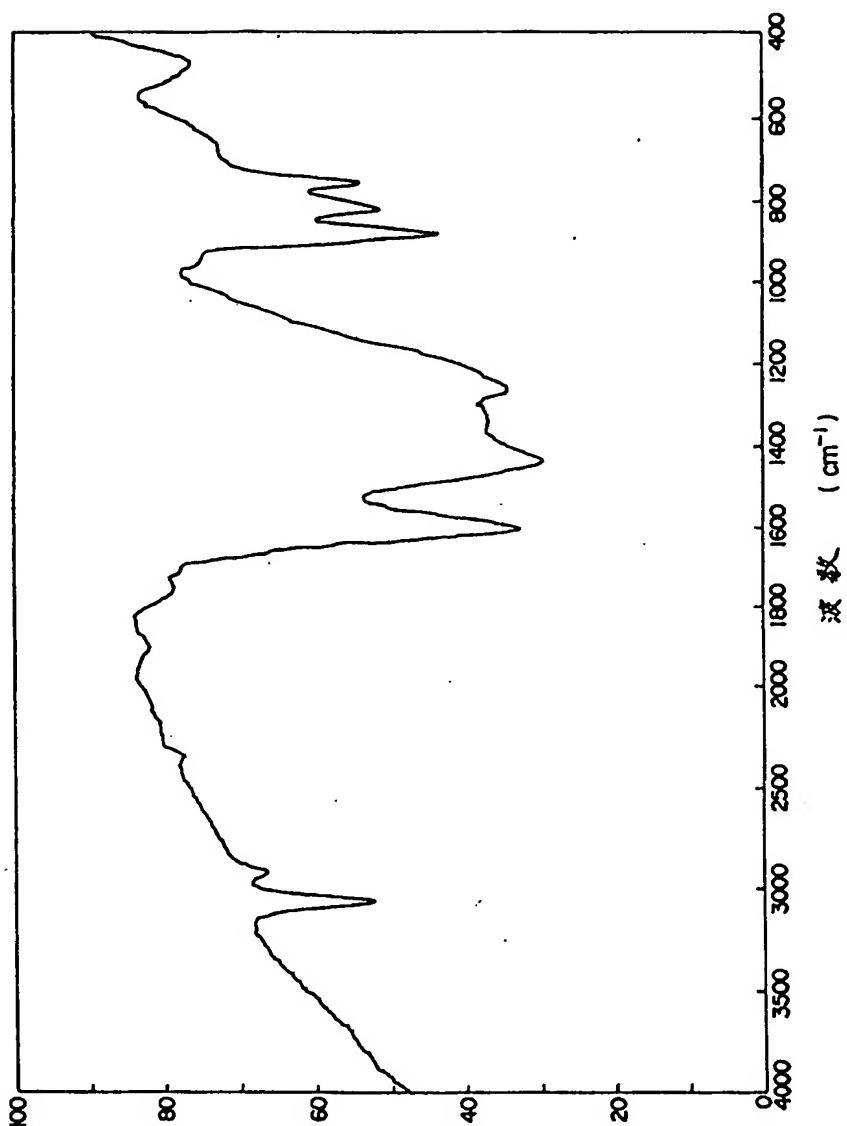
第4図



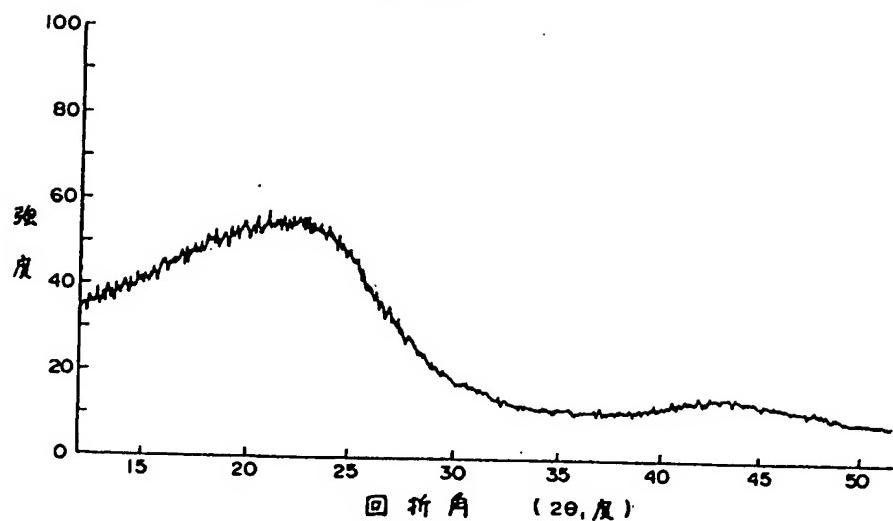
第5図



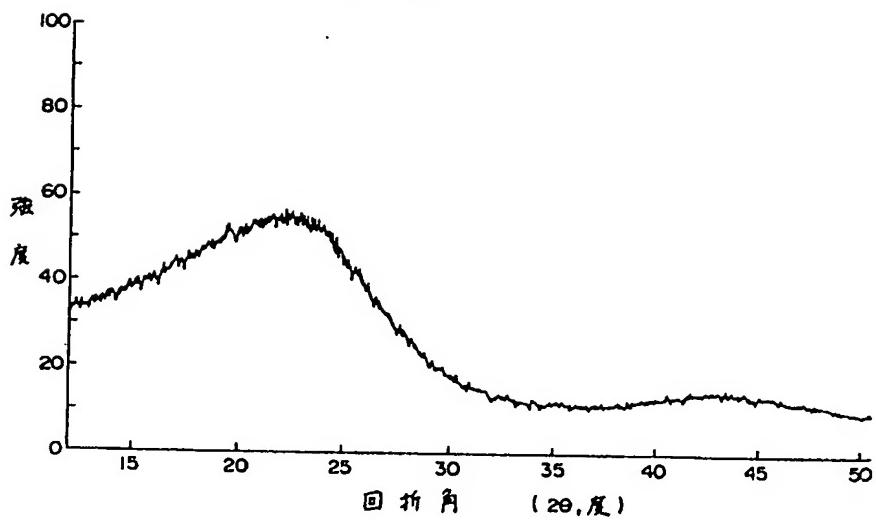
第6図



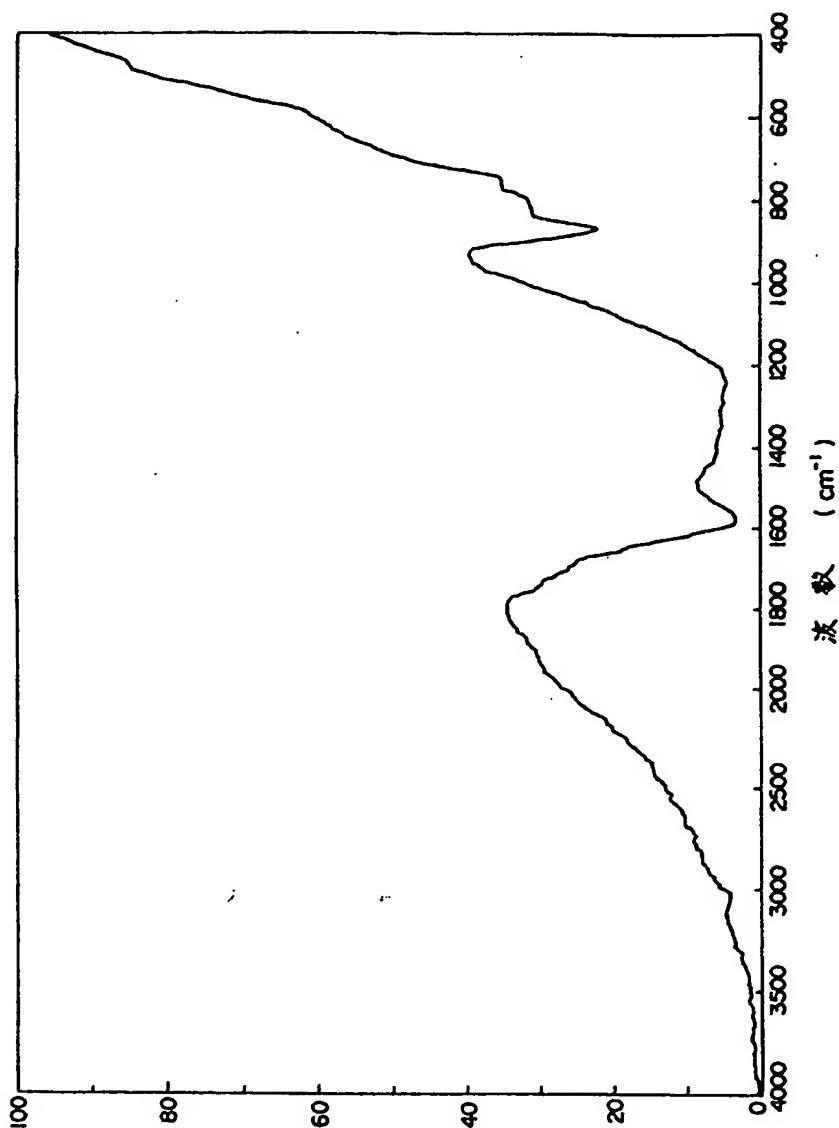
第8図



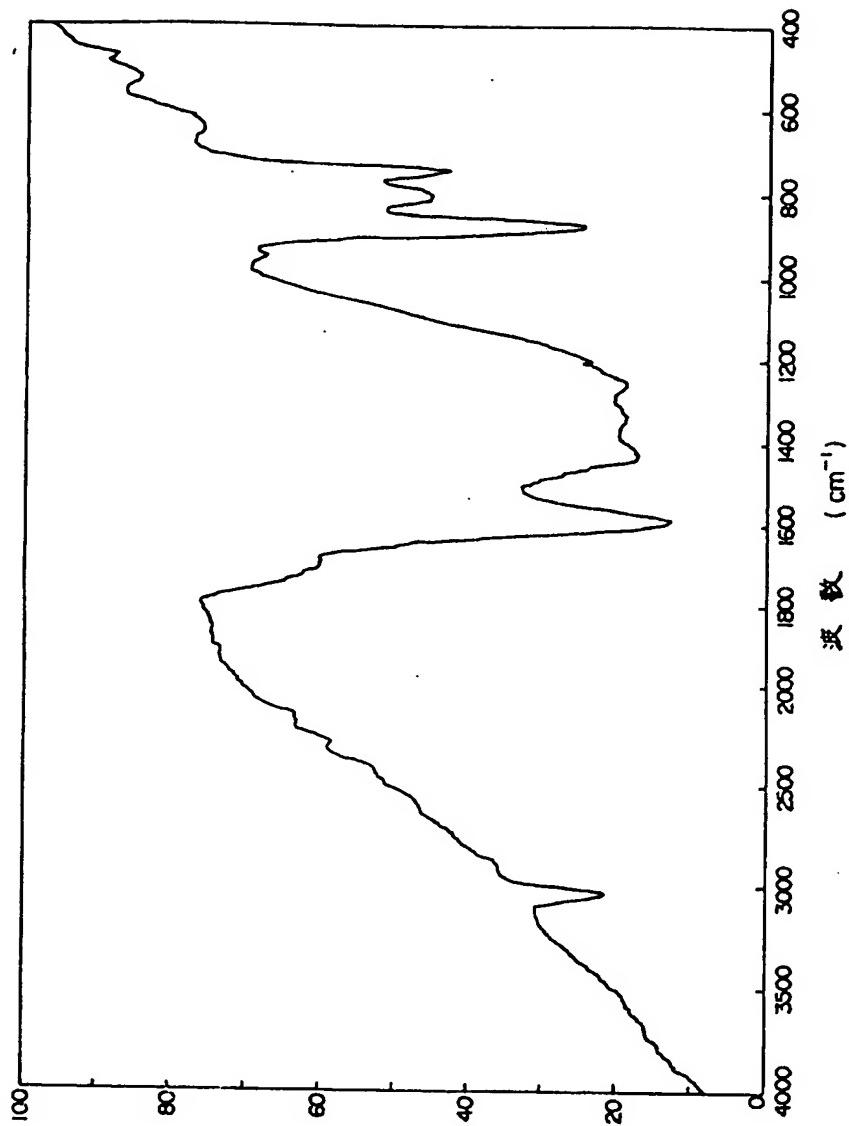
第9図



第10図



第11図



第12図

